
(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 100193381 B1
(43)Date of publication of application:
03.02.1999

(21)Application number: 1019960048687
(22)Date of filing: 25.10.1996

(71)Applicant: KOREA RESEARCH
INSTITUTE OF CHEMICAL
TECHNOLOGY
(72)Inventor: CHOI, GYEONG SUK
KIM, SEON HUI
KO, JAE CHEON
LEE, YEONG GUK
RYU, BYEONG HWAN
YOO, YEONG MUN

(51)Int. Cl C04B 24/02

(54) CERAMIC SLURRY FOR GREEN SHEET

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is ceramic slurry for green sheet showing relatively lower physical property than an organic solvent-based green sheet, but it has better flexibility than of a water-based green sheet while is reduced the amount of organic solvent considerably.

CONSTITUTION: Ceramic slurry for green sheet is manufactured with 100 pts.wt. of ceramic powder, 0.1-2 pts.wt. of anion polymer electrolyte having 2,000-50,000 of molecular weight, 1.5-15 pts.wt. of acrylic copolymer having 10,000-300,000 of molecular weight and minus 30-100 deg.C of transition temperature in glass, 0.4-4.0 pts.wt. of polyalcohol having 200-100,000 of molecular weight, and 40-80 pts.wt. of dispersion solvent of water or non-water class. And the ceramic powder is selected among alumina, silica, oxide of alumina or silica class, zirconia, barium titanate, and ferrite. Anion polymer electrolyte is ammonium salt or amine salt of polyacryl acid while polyalcohol is polyethyleneglycol or polypropyleneglycol.

COPYRIGHT 2001 KIPO

Legal Status

Date of final disposal of an application (19981126)

Patent registration number (1001933810000)

Date of registration (19990203)

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)(51) Int. Cl. 6
C04B 24/02(45) 공고일자 1999년06월15일
(11) 공고번호 10-0193381
(24) 등록일자 1999년02월03일

(21) 출원번호	10-1996-0048687	(65) 공개번호	특1998-0029430
(22) 출원일자	1996년10월25일	(43) 공개일자	1998년07월25일
(73) 특허권자	재단법인한국화학연구소 이서봉 대전광역시 유성구 장동 100번지		
(72) 발명자	고재천 대전광역시 서구 삼천동 993 청솔아파트 10동 101호 류병환 대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 111동901호 유영문 대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 131동1001호 이영국 대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 113동504호 최경숙 대전광역시 동구 자양동 66-27 김선희 대전광역시 서구 월평동 무궁화아파트 204동 107호		
(74) 대리인	허상훈		
심사관 : 정상섭			

(54) 그린쉬트용 세라믹 슬러리

요약

본 발명은 그린쉬트용 세라믹 슬러리에 관한 것으로서, 더욱 상세하기로는 세라믹 분말, 음이온성 고분자전해질 분산제, 아크릴릭 코폴리머 바인더, 폴리알코올 가소제 및 수계-비수계 분산용매를 함유하면서 분산용매로서 비수계용매의 함량을 최소화하고 대신에 물의 함량을 높여 환경친화성을 향상시킴은 물론 제조단가를 낮추어 산업적인 이용가치를 높이고, 특히 음이온성 고분자전해질 분산제와 함께 음이온을 띠는 바인더 성분을 함유시켜 그린쉬트에 유연성을 크게 부여하는 그린쉬트용 세라믹 슬러리에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야 종래기술

본 발명은 그린쉬트용 세라믹 슬러리에 관한 것으로서, 더욱 상세하기로는 세라믹 분말, 음이온성 고분자전해질 분산제, 아크릴릭 코폴리머 바인더, 폴리알코올 가소제 및 수계-비수계 분산용매를 함유하면서 분산용매로서 비수계용매의 함량을 최소화하고 대신에 물의 함량을 높여 환경친화성을 향상시킴은 물론 제조단가를 낮추어 산업적인 이용가치를 높이고, 특히 음이온성 고분자전해질 분산제와 함께 음이온을 띠는 바인더 성분을 함유시켜 그린쉬트에 유연성을 크게 부여하는 그린쉬트용 세라믹 슬러리에 관한 것이다.

일반적으로 세라믹 그린쉬트(ceramic green sheet)는 세라믹 분말, 유기 첨가제, 분산용매로 구성된 세라믹 슬러리(ceramic slurry)를 얇은 막이나 판상으로 성형하여 제조한다. 오늘날 이러한 세라믹 그린쉬트는 컴퓨터, 이동통신 등의 전자통신 산업에 사용되는 전자부품의 소형화, 고기능화를 위해 많이 이용되고 있다. 또한 사용되는 세라믹 분말의 종류에 따라 세라믹 패키지(ceramic package), 적층회로기판, 적층 캐퍼시티, 적층형 칩부품 등 다양한 용도로 사용되고 있다. 특히 적층형 칩부품의 경우, 고주파 손실이 작은 NiZn계 페라이트를 중심으로 수백 KHz ~ 수GHz에 이르기까지 다양한 사용주파수 범위를 형성하며, 인덕터, LC필터, EMI(전자파장해) 억제소자 등의 전자소자로 사용되고 있다. 표면실장을 위한 전자부품의 칩화를 위해서는 쉬트 적층법이

나 스크린 인쇄법이 사용되고 있다.

일반적으로 세라믹 그린슈트는 유기용매에 바인더(유기물 결합제를 말함)를 이용하여 제조하고 있다. 예를들면, 트리클로로에틸렌, 톨루엔, 메틸에틸케톤, 알코올 등을 적절히 조합한 유기용매에 부치랍수지, 비닐수지 등의 바인더를 용해시켜 이를 세라믹 분말과 장시간 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 그리고, 슬러리내에 기포를 제거한 후 일정의 간격을 갖는 블레이드를 이용하여 캐리어 필름 위에 슈트 상으로 성형하고, 이를 가열 건조하여 세라믹 그린슈트를 제조하였다. 그러나 유기용매에 바인더를 사용하여 세라믹 그린슈트를 제조할 경우, 유기용매의 독성과 발화성이 가장 큰 문제점으로 지적되고 있으며, VOC(volatile organic compounds)규제, ISO 14000의 발동 등의 환경규제가 심화되고 있어 유기용매에 슬러리의 이용은 점차 어려워지고 있는 상황이다. 또한, 습식처리된 세라믹 원료를 유기용매에 의한 공정으로 진행시킬 경우, 반드시 완전 건조공정을 거친 후 유기용매계에서 재분산시켜야 하므로 건조공정에 따른 제조단가가 상승하는 문제점이 있다.

이에 상기 종래의 유기용매에 바인더를 이용한 세라믹 그린슈트 제조상의 문제점을 해결하기 위한 방안으로서 수용성 바인더를 제조하고자하는 연구가 진행되어 왔다. 그 결과 폴리아크릴산(미국특허 제 4,329,271 호), 변성 셀룰로오스(유럽공개특허 제 408,906 호, 1990년), 에틸렌-아크릴산코폴리머(미국특허 제 5,086,093 호) 등의 수용성 바인더 제조방법이 알려지면서 이들을 이용한 세라믹 그린슈트의 제조방법이 활발히 전개되었다.

수용성 바인더의 이용으로 유기용매에 슬러리 제조시 발생하는 문제점들이 다소 해결되었지만, 수계 슬러리 역시 여전히 다음과 같은 문제점이 지적되고 있다.

수계 슬러리를 제조에 있어서는 바인더의 종류에 있어서 크게 제한을 받는데, 이는 물에 적용 가능한 바인더를 선택하기가 쉽지 않기 때문이다. 그리고, 수계 슬러리 제조시 사용되는 용매가 물인 바, 물의 높은 증발잠열로 인하여 건조속도가 늦어지고 이에 건조시 그린슈트에 결함을 발생시키게 된다. 또한, 수계 슬러리를 제조하는 과정에서 세라믹 입자의 분산은 슬러리의 pH에 크게 영향을 받으므로 안정된 분산상태를 유지하기 어렵다.

상기와 같은 수용성 바인더를 이용한 세라믹 그린슈트의 제조방법에 대한 개선방안으로서, 수용성 고분자에 비교적 인체에 독성이 적으면서 일부 물과 혼합 가능한 유기용매를 사용하여 수계-비수계 용매의 슬러리를 제조하여 기존의 유기용매계와 수계의 장점을 살려 슬러리의 유동특성 및 세라믹 그린슈트의 물성을 개선하는 방안이 제안된 바도 있다.

수용성 바인더를 이용한 수계-비수계 용매의 슬러리 제조방법에서는 유기용매 일부를 물로 치환하였기 때문에 인체에 대한 영향이 적고, 슬러리가 기계나 기구 또는 벽이나 바닥에 묻어도 물로 쉽게 세척이 가능하기 때문에 작업환경과 취급이 용이한 잇점이 있다. 또한, 물은 값싸고 쉽게 구입할 수 있으므로 제조단가도 유기용매계 공법에 비하여 대단히 낮으므로 산업상 이용 가치가 매우 크다.

한편, 미국특허 제 4,353,958 호에서는 물과 상용 가능한 폴리우레탄수지를 바인더로 사용하여 수계-비수계 용매의 슬러리를 제조하고, 이를 이용하여 그린슈트를 제조하였다. 또, 일본공개특허 소 60-33251 호에서는 수용성 아크릴산폴리머 바인더를 사용하여 알루미늄 분말에 물과 페탄올을 혼합하여 알루미늄 슬러리를 제조하고, 이를 사용하여 알루미늄 그린슈트를 제조하였다. 이때, 가소제로서는 글리세린을 사용하고, 분산제로서는 비이온계 계면활성제인 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르를 사용하였다. 이와같이 얻어진 알루미늄 그린슈트와 종래의 유기용매공법에 의하여 얻어진 슈트를 1800 ℃에서 소결한 결과, 품질적으로 유기용매 공법보다 우수하고, 생산성도 유기용매를 사용한 경우와 같은 생산성을 갖는 결과가 얻어졌다고 기술하고 있다. 그러나, 세라믹 그린슈트의 가장 중요한 물성인 그린슈트의 유연성이 문제점으로 지적되지만, 상기 일본특허에서는 가공을 위한 그린슈트의 유연성에 대해서는 전혀 언급하지 않았다. 그리고 제조한 알루미늄 기판의 특성 평가시 소성하여 평가하고 있는 바, 이는 상기 일본특허의 알루미늄 그린슈트가 정교한 가공공정이 필요치 않거나 그린슈트의 유연성이 없는 것으로 판명된다.

한편, 적층형 칩인덕터의 제조에 있어서, 공정의 특성상 웨라이트 그린슈트의 절단가공은 물론이고 회로의 단락을 방지하기 위하여 정확한 크기의 작은 구멍을 뚫는 정밀가공과 적층 작업을 위하여 그린슈트의 유연성이 필연적으로 요구된다.

이러한 유연성이 우수한 세라믹 그린슈트를 제조함에 있어서 유기용매의 함량을 줄이고 물의 함량을 높이는 방법을 개발한다면, 이는 경제적 측면에서나 환경적 측면에서 매우 바람직할 것이다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명자들은 물에 대한 유기용매의 함량을 상대적으로 감소시키면서도 그린슈트에 유연성을 부여하는 등 제반물성이 우수한 세라믹 슬러리를 제조하기 위해 노력하였다. 그 결과, 세라믹 분말을 원료물질로 하고 여기에 유리전이온도(T_g)가 상온보다 매우 낮은 아크릴릭코폴리머를 바인더로 함유시켜 바인더 자체에 유연성을 주고, 바인더와 상호 용해성이 있는 가소제를 첨가하여 그린슈트의 유연성을 증진시켜 그린슈트의 절단, 펀칭 등의 가공성을 높이며, 용매로는 물을 주로 사용되 비교적 독성이 적은 지방족알코올을 적절히 혼합하여 분산 수용액 중에서 가능한 물함량을 증대시켜 환경 친화성을 높이고, 분쇄처리 후 건조공정을 생략시켜 제조단가를 낮추는 그린슈트용 세라믹 슬러리를 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 세라믹 분말, 바인더, 가소제, 분산제 및 수계-비수계의 분산용매를 함유하는 세라믹 슬러리에 있어서, 세라믹 분말 100 중량부, 분자량 2,000 ~ 50,000의 음이온성 고분자전해질 0.1 ~ 2.0 중량부, 분자량 10,000 ~ 300,000의 아크릴릭코폴리머 1.5 ~ 15 중량부, 분자량 200 ~ 100,000의 폴리알코올 0.4 ~ 4.0 중량부, 그리고 수계-비수계의 분산용매 40 ~ 80 중량부가 함유되어 있는 그린쉬트 제조용 세라믹 슬러리를 그 특징으로 한다.

이와같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명의 세라믹 슬러리는 세라믹 분말과 함께 고분산능을 가지는 음이온성 고분자전해질을 함유하고, 물과의 혼용이 가능하고 그린쉬트에 유연성을 부여하는 바인더 및 가소제를 함유하며, 그리고 물에 소량의 지방족알코올이 포함된 분산용매를 함유하고 있다.

또한, 본 발명에서 원료물질로 사용되는 세라믹 분말은 이미 알려진 공지의 물질로서 예를들면, 알루미나(Al_2O_3), 실리카(SiO_2), 실리카 알루미나계 산화물, 지르코니아(ZrO_2), 티탄산바륨($BaTiO_3$), 웨라이트(ferrite) 또는 물과 상용 가능한 세라믹 물질 등이 적용될 수 있고, 그 중 어느 것을 선택하여 사용해도 본 발명의 효과를 충분히 발휘할 수 있다.

다음은 본 발명에서 원료물질로 사용되는 세라믹 분말중 웨라이트 분말의 제조과정을 설명한 것이다.

웨라이트 분말을 구성하는 각각의 금속산화물의 함량비는 전자기적 특성을 고려하여 그 함량비를 결정하는 바, 바람직하기로는 Fe_2O_3 48 몰%, NiO 7 몰%, CuO 13 몰% 및 ZnO 32 몰%를 포함시킨다[참고문헌: 한국자기학회지,

5
(6), 937 ~ 46(1995); 한국자기학회지,

5
(6), 928 ~ 35(1995)]. 이러한 웨라이트 원료에 분산제를 함유시켜 60 ~ 85 중량% 농도의 슬러리를 제조하고, 이를 약 $1\ \mu m$ 이하로 분쇄한 다음 약 $700\ ^\circ C$ 에서 3시간정도 하소하여 자성을 가지는 웨라이트 분말을 얻는다. 이때, 슬러리의 농도가 60 중량% 미만이면 배치당 처리능력이 저하되고, 85 중량%를 초과하면 슬러리의 점도가 상승하여 원료 분쇄물의 분쇄효율 및 취급성이 저하되므로 예비실험을 통하여 적정 농도를 유지하도록 한다.

상기에서 제조한 웨라이트 분말을 그린쉬트용 세라믹 슬러리의 원료물질로 사용하기 위해서는 웨라이트 분말의 전처리 조작으로 ...
서 습식 분쇄공정을 필히 수행하여야 한다. 만약, 유기용매계의 테이프 성형용 슬러리를 제조할 경우, 습식처리한 웨라이트 분말을 완전히 건조한 후 슬러리 제조에 필요한 유기용매와 첨가제를 투입하고 이를 건조시킨 다음, 건조공정에서 응집된 웨라이트 입자들의 재분산을 위하여 밀링공정이 추가되어야 한다. 그러나, 본 발명은 습식 처리한 웨라이트 분말을 수계와 혼용 가능한 바인더 및 가소제를 바로 첨가하므로써 건조공정을 거치지 않고도 테이프 성형 가능한 슬러리를 제조할 수 있는 공정의 연계성을 가지고 있어 제품의 제조단가를 낮추게 된다.

다음은 본 발명에 따른 그린쉬트 제조용 세라믹 슬러리의 제조과정을 보다 구체적으로 설명한 것이다.

세라믹 분말은 비중이 큰 스테인레스볼을 분쇄매체로 사용하여 음이온성 고분자전해질 및 이온교환수와 함께 습식분쇄를 행하여 세라믹 분말의 농도가 약 60 ~ 85 중량%인 고농도 슬러리를 제조한다. 본 발명에서는 분산매체로서 스테인레스볼을 사용하고 있으나, 불일링시 첨가되는 미량의 불순물을 고려하여 알루미나 볼, 지르코니아볼 등 기타 다른 볼을 사용할 수도 있다. 이때 제조된 슬러리중에 함유된 세라믹 분말의 농도가 60 중량% 미만이면 고형분의 함량이 적어 그린쉬트 제조시 건조해야할 용매의 양이 과다하고, 85 중량%를 초과하면 슬러리의 점도가 높아 분쇄 및 취급이 어렵다.

분쇄과정에서의 슬러리 pH 변화에 따라 분산제의 해리상태와 세라믹 분말의 표면하전은 달라질 수 있고, 이로써 슬러리의 분산성 및 점성에는 물론이고 슬러리 농도와 분쇄효율에도 큰 영향을 미치므로 분산제의 선정은 매우 중요하다.

이에 본 발명에서는 분산제로서 분자량 2,000 ~ 50,000의 음이온성 고분자전해질을 세라믹 분말 100 중량부에 대하여 0.1 ~ 2.0 중량부 사용한다. 이는 강알칼리 조건에서도 해리도가 커서 세라믹 분말의 분산성을 높게 되고, 또한 사용되는 바인더와 동종의 음이온을 가지고 있어 고농도 슬러리 형성이 용이하다. 음이온성 고분자전해질로는 폴리아크릴산 암모늄염, 폴리아크릴산 아민염 등이 사용되며, 이들의 분자량이 2,000 미만이면 분산효과가 저하되고, 50,000을 초과하면 분산제보다는 바인더의 역할이 강하게 나타난다. 그리고 음이온성 고분자전해질의 사용량이 세라믹 분말 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 미만이면 상기에서 설명한 분산효과를 얻을 수 없고, 2.0 중량부를 초과하여 과량 사용하면 오히려 분산성을 저하시킬 수 있다.

상기 세라믹 분말과 음이온성 고분자전해질이 함유된 고농도 슬러리를 건조시키는 공정 없이 곧바로 바인더, 가소제 및 분산용매를 투입하여 본 발명의 그린쉬트용 세라믹 슬러리를 제조한다.

바인더로서는 유리전이온도가 상온보다 매우 낮아서 세라믹 분말의 분산에 도움을 주고, 또 그린쉬트의 유연성을 부가할 수 있는 분자량 10,000 ~ 300,000의 아크릴릭코폴리머를 사용한다. 아크릴릭코폴리머는 유리전이온도(T_g)가 $-30 \sim 100\ ^\circ C$ 범위이고, 산가가 $KOH\ 20 \sim 200\ mg/g$ 의 범위인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 사용된 아크릴릭코폴리머의 T_g

가 -30°C 미만일지라도 바인더의 유연성 기대치는 일정하고, 100°C 를 초과하면 바인더의 유연성을 기대하기 어렵다. 또한 산가 KOH 20 mg/g 미만이면 용매인 물과의 친화성이 낮아지며, 200 mg/g를 초과하면 유기용매와의 친화성이 낮아진다. 그리고, 아크릴릭코폴리머는 세라믹 분말 100 중량부에 대하여 1.5 ~ 15 중량부를 투입하는 바, 그 사용량이 1.5 중량부 미만이면 그린슈트의 기계적 강도가 급격히 낮아지고, 15 중량부를 초과하면 점도가 급격히 상승하여 슬러리의 제조가 불가능해진다.

또한, 균일한 혼합 및 양질의 그린슈트를 제조하기 위하여 가소제와 바인더의 상호 용해성 역시 중요한 요소로 작용한다. 바인더/가소제의 비율 변화에 따른 상호간의 용해성 시험결과, 아크릴릭코폴리머/폴리알코올의 비율이 3 ~ 7 / 1의 중량비 범위를 유지했을 때 바인더와 가소제 상호간의 용해성이 좋은 것으로 나타났다. 가소제로서 폴리알코올으로는 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등이 사용되며, 이는 그린슈트의 유연성을 높이기 위해 분자량 200 ~ 100,000의 것을 사용하는 것이 바람직하며, 세라믹 분말 100 중량부에 대하여 0.4 ~ 4.0 중량부 투입한다.

또한, 본 발명에서는 분산용매로서 수계-비수계 용매를 선택하여 수계와 비수계 각각의 장점을 채택한다. 종래에도 수계-비수계 용매내에서 세라믹 슬러리를 제조한 바도 있으나, 본 발명에서는 세라믹 슈트에서 요구되는 물성이 저하되지않는 범위내에서 물의 함량을 대폭적으로 증가시키고 또한 소량 함유되는 비수계용매로는 비교적 독성이 적은 지방족알코올을 선택하여 사용한다. 이러한 지방족알코올으로는 탄소원자수 3 내지 10의 알코올을 사용하고, 바람직하기로는 이소프로필알코올, 2-n-부톡시에탄올 또는 이들의 혼합물을 사용한다. 분산용매로서 함유되는 물과 지방족알코올의 혼합비율에 있어서, 물/지방족알코올은 약 0.7 ~ 5.0 / 1 중량비 범위를 유지하는 것이 그린슈트의 물성이나 환경친화성면에서 바람직하다. 또한, 수계-비수계의 분산용매는 세라믹 분말 100 중량부에 대하여 40 ~ 80 중량부를 함유시키는 데, 분산용매의 함량이 40 중량부 미만이면 점도가 급상승하여 슬러리의 제조가 어렵고, 80 중량부를 초과하면 슬러리의 농도가 너무 낮아 슈트 제조상에 어려움이 따르게 된다.

상기와 같은 제조공정에 의해 제조된 본 발명의 세라믹 슬러리는 테이프 성형하여 유연성이 있는 그린슈트를 제조한다. 그 위에 스크린 프린팅법에 의한 회로인쇄, 적층, 층간의 회로연결 등을 반복하여, 소성 후 전극을 형성하여 칩인덕터를 제조한다.

이하, 본 발명을 실시예에 의거 상세히 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

또한, 다음의 실시예에서는 원료물질로서 제조예에서 제조한 웨라이트 분말을 사용하고 있지만, 웨라이트 분말 이외에도 통상적으로 물과 상용성 있는 세라믹 분말이라면 모두 적용될 수 있다.

제조예 : 웨라이트 분말의 제조알드리치사(미국)의 Fe_2O_3 , NiO, CuO 및 ZnO를 120°C 에서 5시간 건조시켰다. Fe

O_3 , NiO, CuO 및 ZnO 각각의 함량비가 48 몰%, 7 몰%, 13 몰% 및 32 몰% 되도록 순도를 고려하여 Fe_2O_3 267.9 g, NiO 18.6 g, CuO 36.2 g 및 ZnO 90.2 g을 정량하였다. 분산제로서 폴리아크릴산 암모늄염[한국산노프코사제, 분자량 : 약 15,000, 40 중량% 용액, $-(\text{CH}_2-\text{CHCOONH}_3-)_n-$] 7.2 g을 정량하였다.

2-CHCOONH₃-)n-] 7.2 g을 정량하였다.

볼밀(직경이 9.23 cm이고 용적이 1 l인 폴리에틸렌 재질의 포트)에 상기에서 준비한 원료물질, 분산제, 그리고 이온교환수 170.8 g을 충전하되, 슬러리 농도는 70 중량%, 슬러리 총부피는 약 250 cc로 하고, 분쇄매체는 약 8 mm 크기의 스테인레스볼을 겹보기 부피로 약 1/2 l 충전하였다. 약 80 rpm의 회전수로 약 18시간 볼밀링을 하였다.

분쇄한 혼합원료의 입도분석(Mastersizer x, MALVERN사, 영국) 및 질소흡착법에 의한 비표면적의 결과를 보면, 평균입자경은 약 $0.54 \mu\text{m}$, 비표면적은 $8.83 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

이상과 같이 혼합 및 분쇄, 건조한 혼합원료를 $250 \mu\text{m}$ 이하로 체분리하고, 이를 로(爐)에서 700°C 에서 3시간 하소하여 단일상의 NiCuZn 웨라이트 분말을 얻었으며, 하소분말은 $1 \mu\text{m}$ 이하 크기의 입자들이 뭉쳐져 있는 2차 입자의 형태로 존재하였다. 이를 다음 공정의 NiCuZn 웨라이트 분말로 사용하였다.

실시예 1 :상기 제조예에서 제조한 NiCuZn 웨라이트 분말 602 g, 이온교환수 124.5 g, 폴리아크릴산 암모늄염(40 중량%) 10.5 g을 볼밀에 투입하여 81 중량%의 고농도 슬러리를 상기 원료분쇄와 동일한 방법으로 60시간 볼밀링하였다. 그리고, NiCuZn 웨라이트 슬러리를 297.5 g(NiCuZn 웨라이트 분말 : 240.8 g, 이온교환수 : 52.5 g, 40 중량% 용액의 분산제 : 4.2 g을 포함) 채취하였다.

상기에서 채취한 수계 NiCuZn 웨라이트 슬러리는 건조과정을 거치지 않고, 수계에 혼용 가능한 바인더를 투입하고, 물과 지방족알코올 용매를 동시에 투입한 다음, 가소제를 투입한 후 18시간 추가 볼밀링하여 웨라이트 슬러리를 제조하였다.

이때 바인더로서는 산가가 KOH 54.5 mg/g이고, 유리전이온도가 -15°C 이며, 분자량이 60,000인 아크릴릭코폴리머 바인더(애경사제, AK103B, 한국, 수지함량 50 중량%) 51.2 g을 투입하였다. 상기 애경사 제품의 아크릴릭코폴리머 바인더에는 이소프로필알코올/2-n-부톡시에탄올(40/60 중량비)의 혼합 유기용매가 25.6 g이 함유되어 있다.

가소제로는 분자량이 1000인 폴리에틸렌글리콜(와코사, 일본)을 80 중량% 수용액으로 제조하여 8.3 g을 투입하였다. 이때, 슬러리의 점도를 조절하여 테이프 성형 가능한 슬러리를 제조하기 위하여 투입하는 혼합 유기용매와 이온교환수의 총합은 52.3 g 이었다.

혼합 유기용매는 이소프로필알코올($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 일급시약, 헤이만사, 영국)과 2-n-부톡시에탄올($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 일급시

약, 쇼와사, 일본)의 40 : 60의 중량비율로 혼합하여 사용하였다. 본 실시예 1에서는 상기의 혼합유기용매를 52.3 g 투입하였다.

슬러리의 구성비율에 있어서, NiCuZn 웨라이트 분말 100 중량부에 대하여 유기물(분산제, 바인더, 가소제)의 총량은 14.07 중량부이고, 물과 유기용매의 혼합용매의 총량은 55.87 중량부이었으며, 웨라이트 슬러리의 농도는 58.84 중량%이었다. 따라서, 완전히 건조한 웨라이트 쉬트에서 바인더를 포함한 유기물의 총합은 웨라이트 분말 100 중량부에 대하여 14.07 중량부를 나타내었다. 결과적으로, NiCuZn 웨라이트 슬러리에 내포된 물/유기용매의 중량비가 0.73/1 이었다.

그리고, 상기에서 얻은 웨라이트 슬러리를 닥터 블레이드(쓰가와사제, DB-150형, 일본)를 이용하여 그린쉬트를 제조하였다. 더 자세하게는, 슬러리의 유출구를 300 μ m로 조절하여 50 cm/분의 속도로 얇은 고분자 필름 위에 슬러리를 유출시키고, 약 45 $^{\circ}$ C에서 15분 이내로 건조하여 약 100 μ m 두께의 NiCuZn 웨라이트 그린쉬트를 제조하였다.

실시예 2상기 제조예에서 제조한 NiCuZn 웨라이트 분말을 사용하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 웨라이트 슬러리를 제조하였으며, 슬러리의 점도 조절을 위하여 이온교환수 17.3 g, 혼합유기용매 35.0 g을 추가하였다. 그 결과 제조한 웨라이트 슬러리는 물/유기용매의 중량비가 1.22/1 이었다. 그린쉬트의 제조방법도 상기 실시예 1과 동일하였다.

실시예 3상기 제조예에서 제조한 NiCuZn 웨라이트 분말을 사용하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 웨라이트 슬러리를 제조하였으며, 슬러리의 점도조절을 위하여 이온교환수 35.0 g, 혼합유기용매 17.3 g을 추가하였다. 그 결과 제조한 웨라이트 슬러리는 물/유기용매의 중량비가 2.14/1 이었다. 그린쉬트의 제조방법도 상기 실시예 1과 동일하였다.

실시예 4상기 제조예에서 제조한 NiCuZn 웨라이트 분말을 사용하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 웨라이트 슬러리를 제조하였으며, 슬러리의 점도 조절을 위하여 이온교환수 42.9 g, 혼합유기용매 9.4 g을 추가하였다. 그 결과 제조한 웨라이트 슬러리는 물/유기용매의 중량비가 2.84/1 이었다. 그린쉬트의 제조방법도 상기 실시예 1과 동일하였다.

실시예 5상기 제조예에서 제조한 NiCuZn 웨라이트 분말을 사용하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 웨라이트 슬러리를 제조하였으며, 슬러리의 점도 조절을 위하여 이온교환수 52.3 g 추가하였다. 그 결과 제조한 웨라이트 슬러리는 물/유기용매의 중량비가 4.26/1 이었다. 그린쉬트의 제조방법도 상기 실시예 1과 동일하였다.

비교예 1다른 수용성 수지 바인더를 이용한 수계 그린쉬트의 물성 비교를 위하여, 상기 제조예에서 제조한 NiCuZn 웨라이트 분말을 사용하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 웨라이트 슬러리를 제조하였으며, 슬러리의 점도 조절을 위하여 이온교환수 65.8 g을 추가하였다. 단 바인더는 아크릴계 수용성 수지(AS-1100, 30 중량% 용액, 동아합성사, 일본)를 사용하였다.

슬러리의 구성비율에 있어서, NiCuZn 웨라이트 분말 100 중량부에 대하여 유기물(분산제, 바인더, 가소제)의 총량은 14.07 중량부이고, 분산용매의 총량은 69.2 중량부이었으며, 웨라이트 슬러리의 농도는 58.84 중량%이었다. 따라서, 완전히 건조한 웨라이트 쉬트에서 바인더를 포함한 유기물의 총합은 웨라이트 분말 100 중량부에 대하여 14.07 질량부로 실시예 1과 동일하게 하였다. 그린쉬트의 제조방법은 상기 실시예 1과 동일하였다.

비교예 2유기용매 바인더를 이용한 그린쉬트의 물성 비교를 위하여, 테이프 성형용 슬러리의 제조는 다음과 같이 행하였다.

상기 제조예에서 제조한 NiCuZn 웨라이트 분말 602 g, 이온교환수 124.5 g, 폴리아크릴산 암모늄염(40 중량%) 10.5 g을 볼밀에 투입하여 81 중량%의 고농도 슬러리를 60시간 볼밀링하였다. 그리고 120 $^{\circ}$ C에서 20시간 건조와 조분쇄한 후, 분산제를 제거하기 위하여 400 $^{\circ}$ C, 3시간 탈지공정을 거친 NiCuZn 웨라이트 분말 301.4 g과 바인더로서 폴리비닐부티랄수지(중합도 : 700, 와코사, 일본)를 32 g, 가소제로서 디부틸프탈레이트(와코사, 일본)를 10.4 g, 그리고, 혼합유기용매(시클로헥산 : 52 중량%, 에탄올 : 20 중량%, 톨루엔 : 28 중량%) 218 g을 볼밀 포트에 투입하고 18시간 혼합하여 유기용매계의 NiCuZn 웨라이트 슬러리를 제조하였다.

슬러리의 구성비율에 있어서, NiCuZn 웨라이트 분말 100 중량부에 대하여 유기물(분산제, 바인더, 가소제)의 총량은 14.07 중량부이고, 분산용매의 총량은 74.14 중량부이었으며, 웨라이트 슬러리의 농도는 53.13 중량%이었다. 따라서, 완전히 건조한 웨라이트 쉬트에서 바인더를 포함한 유기물의 총합은 웨라이트 분말 100 중량부에 대하여 14.07 질량부로 실시예 1과 동일하게 하였다. 그린쉬트의 제조방법은 상기 실시예 1과 동일하였다.

실험예 1상기 실시예 1 ~ 5 및 비교예 1 ~ 2에서 제조한 그린쉬트는 다음과 같은 방법으로 점도 및 기계적물성을 측정하였다.

- 점도 측정 -콘앤드플레이트형 점도계(부록필드사제, DV-II⁺, 미국)와 Cp42번과 Cp52번 측정자를 이용하여 20 \pm 0.1 $^{\circ}$ C에서 볼 밀링한 슬러리의 점성을 측정자의 회전속도(0.5, 5, 50 rpm) 변화에 따라 측정하였다. 이때, 실시예와 비교예의 슬러리 농도 및 첨가한 유기물의 양은 다음 표 1에 나타내었다.

- 기계적 물성 측정 -그린쉬트의 기계적 물성은 인스트롱(대경테크앤드테스터사, 한국)을 사용하여 파괴신장응력(인장시 파괴가 일어나기까지의 필요한 힘), 신장율, 탄성율(단위의 변형을 일으키는데 필요한 힘)을 측정하였으며, 온도는 25 \pm 3 $^{\circ}$ C, 습도는 60 \pm 10%에서 시편의 인장속도는 10 mm/분으로 하였다. 이때, 실시예 1 ~ 5와 비교 1 ~ 2에서는 모두 완전 건조상태에서 웨라이트 그린쉬트의 물성에 기여하는 유기물의 첨가량을 웨라이트 분말 100 중량부에 대하여 14.07 중량부가 되도록 하였다.

실시예 1 ~ 5 및 비교예 1 ~ 2에서 제조한 그린쉬트의 물성 측정 결과는 다음 표 2에 나타내었다.

[표1]

구 분	물/유기용매 (중량비)	슬러리 농 도 (중량%)	분산용매 의 양 ^{c)} (중량부)	유기물의 양 ^{d)} (중량부)		
				분산제	바인더	가소제
실시예 1	0.73	58.84	55.87	0.7	10.63	2.74
실시예 2	1.22	58.84	55.87	0.7	10.63	2.74
실시예 3	2.14	58.84	55.87	0.7	10.63	2.74
실시예 4	2.84	58.84	55.87	0.7	10.63	2.74
실시예 5	4.26	58.84	55.87	0.7	10.63	2.74
비교예 1	- ^{a)}	54.58	69.20	0.7	10.63	2.74
비교예 2	- ^{b)}	53.13	74.10	-	10.63	3.44

a)비교예 1은 물만을 분산용매로 사용한 것임 b)비교예 2는 시클로헥산, 에탄올 및 톨루엔으로 구성된 혼합 유기용매를 분산용매로 사용한 것임 c) 웨라이트 슬러리 100 중량부에 대하여 함유된 분산용매의 양 d) 웨라이트 분말 100 중량부에 대한 유기물 각각의 양

[표2]

물성	슬러리의 점도(센티포이즈)			그린쉬트의 기계적 물성		
	0.5 rpm	5 rpm	50 rpm	파괴신장응력 (메가파스칼)	신장율 (%)	탄성율 (메가파스칼)
예제						
실시예 1	6553	1290	482	3.25	4.11	79.7
실시예 2	3481	942	504	4.40	3.09	146.3
실시예 3	2969	1167	764	2.07	1.88	110.8
실시예 4	2560	1116	759	2.72	2.18	124.8
실시예 5	922	277	144	3.41	2.22	157.8
비교예 1	7782	1556	751.6	6.94	0.89	793.2
비교예 2	6246	4894	-	18.90	6.76	289.9

상기 표1과 표2의 결과에 의하면, 실시예 1 ~ 5의 슬러리중 웨라이트의 농도는 모두 58.84 중량%로 비교예 1 ~ 2의 슬러리중 웨라이트의 농도(약 53 ~ 55 중량%)에 비하여 높은 상태임에도 불구하고 대체로 슬러리의 점도가 낮음을 알 수 있다. 또한, 실시예 1 ~ 5는 분산용매중의 물 함량이 증가할수록 슬러리의 점도가 낮아지는 경향을 보이는데, 이는 물의 함량이 증가할수록 고농도 슬러리의 제조가 가능하고, 이러한 고농도 슬러리를 이용하여 그린쉬트를 제조한 경우 고형분의 함량이 많아져 수축율이 현저히 감소하므로 불량률 역시 감소된다.

또한, 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 5에서 제조한 그린쉬트가 파괴신장응력 약 2 ~ 4 메가파스칼, 신장율 약 2 ~ 4%, 그리고 탄성율을 약 80 ~ 160 메가파스칼을 나타내고 있다. 반면에 수계로 제조한 그린쉬트(비교예 1)는 파괴신장응력 약 7 메가파스칼, 신장율 약 0.9%, 그리고 탄성율을 약 800 메가파스칼을 나타내고, 유기용매계로 제조한 그린쉬트(비교예 2)는 파괴신장응력 약 19 메가파스칼, 신장율 약 7%, 그리고 탄성율을 약 290 메가파스칼을 나타내었다.

본 발명에 따른 수계-비수계의 그린쉬트는 비교예 1(수계)의 그린쉬트에 비하여 파괴신장응력은 거의 비슷한 수준을 유지하고 있으나, 신장율이 2 ~ 4배 정도 높고, 탄성률도 5 ~ 10배 정도 낮아 세라믹 그린쉬트의 유연성이 월등히 우수한 것으로 판명되고 있다. 그리고, 비교예 2(유기용매계)의 그린쉬트에 비하여는 파괴신장응력과 신장율이 약간 낮은 수준을 유지하고 있으나, 탄성률은 비교예 2 보다 우수하므로 훨씬 유연성이 있는 것을 알 수 있다.

실험에 2수계-비수계 세라믹 그린쉬트의 유연성과 가공성을 조사하기 위하여 다음과 같은 실험을 실시하였다.

상기 실시예 2 및 실시예 5에서 제조된 본 발명의 웨라이트 슬러리를 이용하여 제작한 NiCuZn 세라믹 그린쉬트 한 층에 0.5 또는 1 바퀴의 회로가 형성되도록 은 페이스트를 스크린 인쇄하였다. 그리고, 각 층 사이의 회로를 연결시켜 주면서 5.5 바퀴의 회로를 형성시키면서 세라믹 쉬트를 10회 적층한 후, 공기 중에서 박스형 로(NEY 6-525, 미국)를 이용하여 875 ~ 925 °C에서 2시간 소성하고 전극을 부착하여 3216 크기(3.2×1.6mm)의 MLFC(multilayer ferrite chip inductor)를 제조하였다. 승온속도는 유기물의 탈지를 위하여 3 °C/분으로 승온하여 400 °C에서 3시간 유지하였으며, 또한 탈지가 끝나면 소성을 연속적으로 행하여 10 °C/분으로 승온시켜 소정의 온도에서 일정시간 유지한 후, 약 200 °C까지 20 °C/분으로 냉각하였다. 소성온도 880 °C ~ 950 °C에서 2시간 소성하여 제작한 MLFC의 중량 감소율은 전체적으로 약 12.1 ~ 12.6 질량%로 거의 일정하였고, 신수축율은 16 ~ 17% 범위로 나타났다. 이는 그린쉬트 제조시 혼합된 유기물에 의한 것으로 세라믹 쉬트에 분포되어 있는 유기물이 거의 균일한 분포를 나타내고 있으며, 소성시 거의 균일한 수축율을 나타내고 있었다.

한편, 900 °C에서 2시간 소성하여 제작한 3216 크기 MLFC의 전자기적 특성을 Impedance/Gain-Phase Analyzer(Hewlett packard사, HP4194A, 미국)를 사용하여 0.1 ~ 40 MHz 범위에서 측정한 결과, 만족할만한 전자기적 특성을 얻을 수 있었다. 따라서, 수계바인더와 수계-비수계 용매를 이용한 세라믹 그린쉬트의 제조방법은 적층형 칩인덕터의 제조가 가능하도록 유연성과 가공성이 우수한 것으로 나타났다.

발명의 효과

상기에서 설명한 바와 같이 본 발명에서 제조한 세라믹 그린쉬트는 종래의 유기용매계 그린쉬트에 비교하여 약간 낮은 물성을 나타내지만, 유기용매의 함량을 현저히 감소시키면서도 수계 그린쉬트에 비하여 월등히 우수한 유연성을 가지므로 환경친화성이나 경제성면에서 바람직하다 할 수 있다.

또한, 본 발명의 세라믹 슬러리를 이용하여 제조한 그린쉬트는 절단가공은 물론이고 정확한 크기의 작은 구멍을 뚫는 정밀가공과 적층 작업을 위하여 적절한 유연성을 나타내었다.

(57)청구의 범위

청구항1

세라믹 분말, 바인더, 가소제, 분산제 및 수계-비수계의 분산용매를 함유하는 세라믹 슬러리에 있어서, 세라믹 분말 100 중량부, 분자량 2,000 ~ 50,000의 음이온성 고분자전해질 0.1 ~ 2 중량부, 분자량 10,000 ~ 300,000의 아크릴릭코폴리머 1.5 ~ 15 중량부, 분자량 200 ~ 100,000의 폴리알코올 0.4 ~ 4.0 중량부, 그리고 수계-비수계의 분산용매 40 ~ 80 중량부가 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 그린쉬트 제조용 세라믹 슬러리.

청구항2

제 1 항에 있어서, 상기 세라믹 분말은 알루미늄(Al_2O_3), 실리카(SiO_2), 실리카 알루미늄계 산화물, 지르코니아(ZrO_2), 티탄산바륨($BaTiO_3$) 및 웨라이트(ferrite) 중에서 선택된 분말임을 특징으로 하는 그린쉬트 제조용 세라믹 슬러리.

청구항3

제 1 항에 있어서, 상기 아크릴릭코폴리머는 유리전이온도가 -30 ~ 100 °C이고, 산가가 KOH 20 ~ 200 mg/g의 범위임을 특징으로 하는 그린쉬트 제조용 세라믹 슬러리.

청구항4

제 1 항에 있어서, 상기 음이온성 고분자전해질은 폴리아크릴산 암모늄염 또는 폴리아크릴산 아민염임을 특징으로 하는 그린쉬트 제조용 세라믹 슬러리.

청구항5

제 1 항에 있어서, 상기 폴리알코올은 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜임을 특징으로 하는 그린쉬트 제조용 세라믹 슬러리.

청구항6

제 1 항에 있어서, 상기 음이온성 고분자전해질/폴리알코올이 3 ~ 7 / 1 중량비 범위로 함유된 것을 특징으로 하는 그린쉬트 제조용 세라믹 슬러리.

청구항7

제 1 항에 있어서, 상기 수계-비수계의 분산용매는 물/지방족알코올이 0.7 ~ 5.0 / 1 중량비로 혼합된 것임을 특징으로 하는 그린 쉬트 제조용 세라믹 슬러리.

청구항8

제 7 항에 있어서, 상기 지방족알코올은 이소프로필알코올, 2-n-부톡시에탄올 또는 이들의 혼합용매임을 특징으로 하는 그린쉬트 제조용 세라믹 슬러리.